

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56133339 A**(43) Date of publication of application: **19 . 10 . 81**

(51) Int. Cl

**C08J 9/28**(21) Application number: **55036162**(22) Date of filing: **24 . 03 . 80**(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **TAMURA JUNICHI  
 MERA HIROSHI  
 AOKI AKIHIRO  
 SASAKI HIDEHARU  
 NAKAMURA TSUTOMU  
 SHIMADA KEIZO**

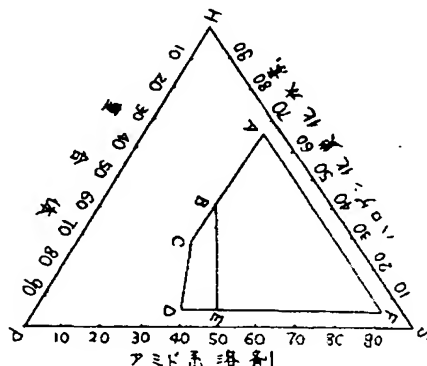
(54) **PREPARATION OF FOAMED SHEET MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a foamed sheet having improved heat resistance safely at a low cost, by extruding a composition consisting of an aromatic polyamide, an amide solvent, a halogenated hydrocarbon, etc. in a specific proportion into air at a specific temperature, and coagulating the extrudate.

**CONSTITUTION:** (P) An aromatic polyamide polymer containing preferably 75mol% or more m-phenylene isophthalamide in the repeating units is incorporated with (S) an aromatic solvent, e.g. dimethylacetamide, and (H) a halogenated hydrocarbon, e.g. dichloromethane, at a ratio in the range of a square ACDF in a triangular coordinate and further 5W60wt%, based on the component (P), alkali (earth) metallic or ammonium salt, e.g. lithium chloride, to give a composition. The resultant composition is then extruded into air at a temperature 40°C or more higher than the boiling point of the component (H) and lower than the boiling point of the component (S), introduced into an aqueous coagulation bath, coagulated and dried.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—133339

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 9/28

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7365—4F

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 発泡シート状物の製造方法

① 特 願 昭55—36162

② 出 願 昭55(1980)3月24日

⑦ 発 明 者 田村順一  
岩国市山手町3—1—40

⑧ 発 明 者 米良博  
岩国市尾津町1—28—2

⑨ 発 明 者 青木昭宏  
岩国市山手町3—1—3

⑦ 発 明 者 佐々木英晴  
岩国市尾津町1—28—3

⑧ 発 明 者 中村勤  
山口県玖珂郡玖珂町99—1

⑨ 発 明 者 島田恵造  
岩国市山手町3—1—40

⑩ 出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地

⑪ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

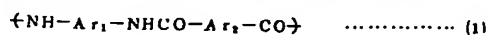
1. 発明の名称

発泡シート状物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 繰返し構造単位が実質的に芳香族ポリアミドである重合体(P)、アミド系溶剤(H)およびハロゲン化炭化水素(H)からなり、各組成割合が図1図の三角座標における四角形ACDFの範囲内にあつて、かつハロゲン化アルカリ又はアルカリ土類金属およびアンモニウム塩の1種以上を前記芳香族ポリアミドに対して5～60重量%の範囲に配合された芳香族ポリアミド組成物をハロゲン化炭化水素の沸点より少くとも40℃以上高く、アミド系溶剤の沸点より低い温度で空気中に押出し、つづいて水性凝固浴中に導入することを特徴とする芳香族ポリアミド発泡シート状物の製造方法。

(2) 芳香族ポリアミドが下記一般式



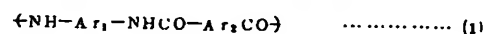
及び/又は



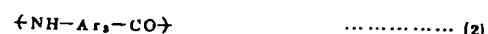
上配式(1)および(2)中、 $A_{r_1}$ 、 $A_{r_2}$ 、 $A_{r_3}$ 、 $A_{r_4}$ 、 $A_{r_5}$ 、 $A_{r_6}$ はそれぞれ同一又は相異なる2価の芳香族残基であり、Yは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 等の2価の結合基である。

の芳香族ポリアミドである特許請求の範囲第1項記載の芳香族ポリアミド発泡シート状物の製造法。

(3) 芳香族ポリアミドが下記一般式



及び/又は



上配式(1)および(2)において $A_{r_1}$ 、 $A_{r_2}$ 、 $A_{r_3}$ の合計の25モル%以上がm-フェニレン基であつて残りがp-フェニレン基である。

の芳香族ポリアミドである特許請求の範囲第1項記載の芳香族ポリアミド発泡シート状物の製造法。

(4) 芳香族ポリアミドの繰返し単位の少くとも75モル多がm-フェニレンイソフタルアミドである特許請求の範囲第1項記載の芳香族ポリアミド発泡シート状物の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族ポリアミド発泡シート状物の新規な製造方法に関する。更に詳しくはハロゲン化炭化水素という比較的低温で安全性の高い汎用溶剤を用い、性能のすぐれた効率の高い、かつ経済的に有利な芳香族ポリアミド発泡シート状物の製造方法を提供するものである。

芳香族ポリアミドは耐熱性にすぐれ、繊維、フィルム、樹脂あるいは紙等に成形され、衣料用、資材用、電気絶縁材用等に近年とみに広く使用されている素材である。

かかるすぐれた性能を有する素材である芳香族ポリアミドは、その反面極めて高い融点、しかも分解点に近接した融点を有するため溶融成形するものは実質的に不可能であり、繊維、フィルムあるいは紙に成形する場合は重合体をジメ

チルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等の極性有機溶媒に一度溶解し、この重合体溶液をノズルあるいはオリフィスから液体浴又はガス流中に押出して溶媒を除去する所謂湿式又は乾式成形法が採用されているのが現状である。

しかしながら、これらの方法は高価な有機溶媒が多量に必要であり、又、溶媒回収が多量の有機溶媒の使用が必要なため多額の費用を必要とする等の欠点を有し、かならずしも満足すべきものではない。かかる欠点を解消する一つの方法としては、いうまでもなくかかる高価な使用有機溶媒の量を減少せしめた高粘度成形法等が考えられる。しかしながら、芳香族ポリアミドの内代表的なものの一つであるm-フェニレンイソフタルアミドを主体とした芳香族ポリアミドは一般の重合体と異なり、高粘度、高温に於て結晶化不溶解現象が起るという大きな障害が存在する等、容易に高粘度成形はなし得なかつたのが現状の技術水準であつた。

この問題を解決する方法の一つとして、m-フェニレンイソフタルアミドを主体とした芳香族ポリアミド重合体を過剰のN-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、2-ピロリドンおよびε-カプロラクタムなどの極性有機溶媒に一度溶解せしめた後、過剰の有機溶媒を減圧下加熱除去し、結晶性錯体を合成する方法が特開昭52-13545、特開昭52-15675、特開昭52-98764および特開昭52-101298号公報等で提案されている。

しかしながら上記の方法は結晶性錯体を合成するに際し、高価な極性有機溶媒を従来の方法よりも更に多量に使用する必要がある。高価な有機溶媒の使用量を減少せしめるという本来の目的に反するばかりではなく、高沸点の有機溶媒を減圧下で除去する必要があるため、工業的及びエネルギー的に極めて不利な方法である。のみならず、得られた結晶性錯体は比較的低温で短時間の範囲では溶融成形が可能であるが、結晶性錯体の熱安定性がかならずしも充分では

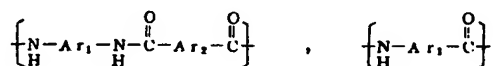
なく、工業プロセスに採用するには大きな問題を發すものと考えられる。

本発明者らは、かかる問題を充分考慮して高価な有機溶媒の使用量を本質的に低減しうる芳香族ポリアミドの成型方法を鋭意検討した結果、安価にして安全性の高い汎用溶剤であるハロゲン化炭化水素を特定割合に用いる事によつて、実質的にN-メチル-2-ピロリドン等の高価なアミド系溶媒の使用量が少くできる経済的に有利な芳香族ポリアミド組成物を提供することを提案してきた。更に本発明者は該組成物の有効なる利用法を種々検討した結果、ハロゲン化炭化水素は比較的低温でありかつ均一組成成分であるため、ハロゲン化炭化水素の沸点以上の高温に組成物を加熱し、これを空気中に押出した後水性凝固浴中に導入する事によつて均質性にすぐれた芳香族ポリアミド発泡シート状物を得る事を実みだし本発明に到達した。

すなわち、本発明は繰返し単位が実質的に芳香族ポリアミドであるポリアミド(P)、アミド系

溶媒(8)およびハロゲン化炭化水素(9)からなり、各組成割合が第1図の三角座標における四角形ACDFの範囲内において、かつ臭素又は塩素のアルカリ又はアルカリ土類金属塩の1種以上を芳香族ポリアミドに対して5～60重量%の範囲に配合する事からなる芳香族ポリアミド組成物をハロゲン化炭化水素の沸点よりか少くとも40℃以上、アミド系溶剤の沸点以下の温度に加熱し、一旦空気中に押出し、つづいて水性凝固浴中に導入する事によつて極めて均質性のすぐれた芳香族ポリアミド発泡シート状の新規な製造方法を提供するものである。

本発明に用いられる芳香族ポリアミド系重合体は一般式

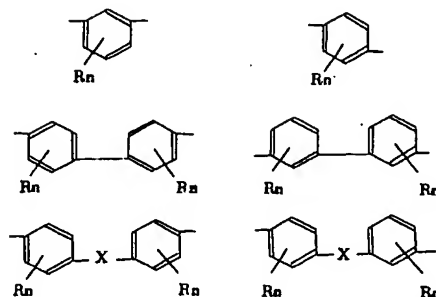


で示された繰返し構造単位を単独、又は共重合の形で含む芳香族ポリアミド系重合体であり、好ましくは該構造単位を75モル%以上含む芳香族ポリアミド系重合体である。

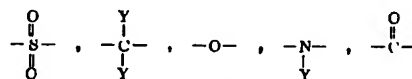
て得る事が出来る。

ハロゲン化炭化水素は一般に芳香族ポリアミドに対しては溶剤であり、前記芳香族ポリアミド-アミド系溶液組成物に対して凝固剤であり、ゲル化促進剤である事は一般周知の事実である。従つてハロゲン化炭化水素を含んだ成形可能な安定芳香族ポリアミド溶液組成物を得る事は極めて困難であるというのが一般的常識であつたが、本発明者らはアルカリ又はアルカリ土類ハロゲン化金属塩を芳香族ポリアミドに対して5～60重量%の範囲で配合し、第1図の三角座標における四角形ACDFの範囲内、前記芳香族ポリアミド、アミド系溶剤およびハロゲン化炭化水素の混合割合をとつたとき、驚くべき事に極めて均質な安定溶液組成物を得る技術をみだし得たのである。すなわち、ハロゲン化炭化水素の混合割合は前記三角座標における四角形ACDFの範囲内に限定される。目的に応じては組成物の粘度が比較的low、成形上有利であるという観点から前記三角座標の四角形

ここに  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$  は同一であつても異つていてもよく、その代表的なものとして次の構造式を有する。



ここに  $\text{R}$  は低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲンあるいはニトロ基であり、 $n$  は0および4を含む0～4の整数であり、 $X$  は



の中から選ばれた1種であつて、ここに  $\text{Y}$  は水素あるいは低級アルキル基を示す。

該芳香族ポリアミド系重合体は、それぞれ所定の芳香族ジカルボン酸ハライドと芳香族ジアミンとを溶液重合法あるいは界面重合法を用い

ABEFの範囲内である事がさらに好ましい。勿論前述した如く、該組成物は前記芳香族ポリアミド、アミド系溶剤およびハロゲン化炭化水素のみから成り立っている訳ではない。前記三成分のみでは決して長期安定な溶液組成物は得られず、長期放置する事によつてゲル化又は重合体の凝固分離が発生する。本発明方法の安定組成物を得るためにはアルカリ又はアルカリ土類ハロゲン化金属塩を前記芳香族ポリアミド5～60重量%配合しなくてはならない。該ハロゲン化金属塩が芳香族ポリアミドに対して5重量%未満にあつては組成物の安定性が悪く用いる事ができず、反面60重量%を超える場合は得られた組成物の溶液粘度が重合体濃度に比して極めて高く好ましくない。かかる金属塩又はアンモニウム塩としては、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化リチウム、臭化カルシウムおよび臭化アンモニウム等がその代表的なものとして挙げられ、これらの1種以上が単独又は混合物として用いられる。

塩化リチウム、塩化カルシウム等の金属塩の添加が  $m$ -フェニレンイソフタルアミドを主体とした芳香族ポリアミドのアミド系溶剤に対する溶解度及び溶液安定性を向上せしめる事は一般に周知の事実であるが、いずれの場合も該重合体とアミド系溶剤との重合体溶液に限られたものであり、かつたかたか重合体濃度も25重量%以下の溶液組成物の挙動についての知見しかみられない。いわんや該重合体の食溶剤であり、該溶液組成物のゲル化剤であるとされていたハロゲン化炭化水素を多量に含み、かつ重合体濃度の高い本発明方法に於ける組成物に対する挙動は全く未知の領域である。そればかりか、ハロゲン化炭化水素を含む芳香族ポリアミド組成物が安定に存在する事自体むずかしいとされていたのであるが、本発明の特定の範囲内に於て該金属塩が有効に作用しうる事は極めて新規な事実であり、特筆すべき現象でもある。

すなわち、本発明方法の第1図で規定された三角座標に於ける四角形ACDFの範囲外の領域

い発泡シート状物が得やすい。

本発明方法を実施するに当つては前述した特定範囲の組成物を当該ハロゲン化炭化水素の沸点より少くとも40℃以上、アミド系溶剤の沸点以下の温度範囲に加熱し、空気中に押出した後水性凝固浴中に導入する事によつて均質性すぐれた発泡シート状物を得る事が出来る。

組成物の加熱温度が用いるハロゲン化炭化水素の沸点+40℃未満の場合には十分な発泡が得られず空隙率の小さなシート状物を与え好ましくない。一方アミド系溶剤の沸点以上の高温であつた場合には、組成物の安定性がかならずしも充分ではなく、かつ発泡度が大きすぎ、発泡シート状物としての機械的物性が極めて低くなり、実用に耐えない。すなわち、該組成物をハロゲン化炭化水素の沸点より少くとも40℃以上、アミド系溶剤の沸点以下の温度範囲に加熱し、一旦空気中に押出し、ただちに水性凝固浴中に導入し発泡シート状物を得る。

この際一旦空気中に押出された発泡シート状

物にあつては、該金属塩の添加効果は認められず、溶液組成物は凝固乃至ゲル化現象がみられ、繊維成形用組成物として用いる事は不可能である。

本発明方法に用いられるハロゲン化炭化水素はモノクロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,1ジクロロエタン、1,2ジクロロエタン、1,1,2トリクロロエタン、1,1,2,2テトラクロロエタン等の塩化炭化水素類、モノブROMメタン、ジブROMエタン等の臭化炭化水素類トリフルオロトリクロロエタンの如く弗化塩化炭化水素類がその代表的なものとしてあげられるが、これらの内1種又はそれ以上を混合して使用する事も可能である。しかし、汎用性、低価格等の観点からジクロロメタン、1,2ジクロロエタン、1,1,2トリクロロエタン、1,1,2,2テトラクロロエタン等の塩化炭化水素が特に好ましい。該ハロゲン化炭化水素含有芳香族ポリアミド組成物は極めて成形性にすぐれており、かつ比較的低温成分であるハロゲン化炭化水素が多量に含むため、該組成物から空隙率の高

物中にはアミド系溶剤が多量に含まれており、水性凝固浴中に導入する必要がある、水性凝固浴に導入しない場合には発泡部分が融着し、所望の発泡シート状物は得難い。

更に、得られた発泡シート状物の均質性、及び機械的物性を高めるため加熱された該組成物をダイス又はオリフィスより空気中に押出す際ドラフトを1.0以上好ましくは2.0以上更に好ましくは4.0以上かけることが必要な場合がある。

水性凝固浴としては各種のものが用いられるが、目的に応じては $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  および  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  等の無機塩を1種以上20wt%以上含む水溶液、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド等アミド系溶剤を含む水溶液、又はアルキレングリコールを含む水溶液等が、均質性のすぐれた多孔質発泡シート状物を得るための凝固浴として好ましく用いられる。

ここで得られた発泡シート状物を乾燥し、目的に応じて1.01倍以上延伸し、熱板上、熱ロール、熱プレス、圧延ロール等で250℃以上で熱固定する事によつてすぐれた性能をもつ芳香族ポリアミド発泡シート状物を得る事が出来る。

次に実施例をあげ本発明を更に詳しく説明するが本発明はこれらの実施例に限定されない事はいふまでもない。

#### 実施例 1

テレフタル酸単位を3モルを含むm-フェニレンイソフタルアミド重合体(NMP中、重合体濃度0.5%で測定)の固有粘度が1.36)粉末10部と200メツシユアングラーの微粉碎塩化カルシウム2部とを充分によく混合し、これにジメチルアセトアミド(b.p.166°)18.6部とジクロロメタン(b.p.41.6°)10部との混合溶剤を氷水で冷却下添加する。充分によく混合し、ペースト状混合物を得る。これを室温で放置する

ラフト40で水中に導入し、水洗、乾燥を行つた後、巻取つた。得られたシート状物は密度0.217g/cm<sup>3</sup>で均質な発泡シートであり厚み190μ、強度170Kg/cm<sup>2</sup>、伸度4.3%、ヤング率81Kg/md、絶縁破壊電圧6.1KV/mmであつた。

#### 実施例 3

実施例1に於てジクロロメタンに代えて1.2ジクロロエタン(b.p.83.7°)を用い同様にしてポリマー濃度(P)29.8重量%, N-メチル-2-ピロリドン55.3重量%, 1.2ジクロロエタン14.9重量%および塩化カルシウムを重合体に対して20重量%の割合に配合した組成物を得た。この組成物を150℃に加熱し、スリット巾0.1mm×10mmのダイより押し出し水中に導入し、ドラフト40で巻取つた。これを90℃の熱水で1.2倍延伸、乾燥後300℃で定長熱処理を行つた。得られた発泡シートの密度は0.48g/cm<sup>3</sup>、強度381Kg/cm<sup>2</sup>、伸度5.0%、ヤン

と透明な芳香族ポリアミド溶融組成物が得られた。

この混合物の組成は重合体(P)25.9重量%, アミド系溶剤(S)48.2重量%, ハロゲン化炭化水素(H)25.9重量%であり、ハロゲン化金属塩濃度は重合体に対して20重量%である。

この組成物を110℃に加熱しスリット巾0.1mm×50mmのダイより空気中に押し出し、続いて水中に導入し水洗乾燥して巻取つた。得られた発泡シート状物の密度は0.382g/cm<sup>3</sup>、強度265Kg/cm<sup>2</sup>、伸度4.4%、ヤング率103Kg/mdの均質なものであつた。

#### 実施例 2

実施例1に於てポリマー濃度(P)20.6重量%, ジメチルアセトアミド(S)38.2重量%, ジクロロメタン(H)41.2重量%および塩化カルシウムを重合体に対して20重量%の割合に配合した組成物を同様にして得た。該組成物を100℃に加熱し、実施例1と同様にして押し出し、ド

グ率151Kg/md及び絶縁破壊電圧は9.5KV/mmであつた。

#### 実施例 4

実施例1に用いた組成物を100℃に加熱し、同様にして空気中に押し出し、43%塩化カルシウム水溶液中に導入し、ドラフト40で巻きあげ、続いて水洗し、90℃の熱水中で1.1倍延伸乾燥後巻取つた。得られた発泡シートを200℃、100Kg/cm<sup>2</sup>の条件でプレス処理した。

得られた発泡シートの密度は0.68g/cm<sup>3</sup>、破断強度632Kg/cm<sup>2</sup>、伸度8.2%及び絶縁破壊電圧2.5KV/mmのすぐれたものであつた。

#### 比較例 1

実施例3で用いた組成物を110℃に加熱した以外は全く同様な方法でシート状物を製造したが、得られたシート状物は不透明の不均質な発泡シート状物であり、密度1.1g/cm<sup>3</sup>、強度

であつた。

である。

## 比較例 2

実施例 1 で用いた組成物を 180℃ に加熱し、  
 空気中に押出したところ、極めて発泡がげげし  
 く、連続巻取りが困難であつた。得られた発泡  
 シートの密度は  $0.101 \text{ g/cm}^3$  であり、強度  
 $8.7 \text{ Kg/cm}$ 、伸度 3.0%，絶縁破壊電圧  $1.2 \text{ KV/}$

特許出願人 帝人株式会社  
 代理人 弁理士 前田純博



## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は繰返し構造単位の少くとも 75 モル  
 率が m-フェニレンイソフタルアミドである芳  
 香族ポリアミド(P)，アミド系溶剤(S)およびハロ  
 ゲン化炭化水素(H)の各組成を示す三角座標であ  
 り  $P + S + H = 100$  である。

|   |     |         |          |          |
|---|-----|---------|----------|----------|
| 尚 | A 点 | P : 5.0 | S : 30.0 | H : 65.0 |
|   | B   | 30.0    | 30.0     | 40.0     |
|   | C   | 45.0    | 30.0     | 25.0     |
|   | D   | 57.0    | 38.0     | 5.0      |
|   | E   | 48.0    | 47.0     | 5.0      |
|   | F   | 5.0     | 90.0     | 5.0      |

第 1 図

